

Flockungsmittel zur Entfernung von Mikroplastik aus industriellen Abwässern

Eva Marianne Gilbert* und Heinz-Ludwig Eckes

DOI: 10.1002/cite.201900010

Mikroplastik kann durch Abwasserströme in Gewässer gelangen. Diese umweltgefährdenden Kunststoffpartikel werden in immer mehr Gewässern sowie in Nahrungsmitteln und in aquatischen Lebewesen gefunden. Im Rahmen des Forschungsprojekts EmiStop wurden daher Flockungsmittel zur gezielten Entfernung von Mikroplastik aus industriellen Abwässern entwickelt. Die Flockung von Polyethylen, Polyvinylchlorid und Polyamid wurde für neun verschiedene Kombinationen aus anorganischen und organischen Koagulierungs- und Flockungsmitteln sowohl in Reinwasser als auch in Industrieabwasser-matrizen untersucht.

Schlagerwörter: EmiStop, Flockung, Industrielles Abwasser, Koagulierung, Mikroplastik

Eingegangen: 14. Januar 2019; *revidiert:* 09. Mai 2019; *akzeptiert:* 23. Mai 2019

Flocculants for Removal of Microplastics from Industrial Wastewater

Microplastic particles can enter natural bodies of water via wastewater streams. These environmentally hazardous plastic particles are found in more and more bodies of water as well as in food and aquatic life. As part of the research project EmiStop, flocculants for the removal of microplastics from industrial wastewater have been developed. The flocculation of polyethylene, polyvinyl chloride, and polyamide was investigated for nine different combinations of inorganic and organic coagulants and flocculants both in pure water and in industrial wastewater matrices.

Keywords: Coagulation, EmiStop, Flocculation, Industrial wastewater, Microplastics

1 Einleitung

Kleine Kunststoffpartikel, sog. Mikroplastik, werden in immer mehr natürlichen Gewässern [1, 2], in Lebensmitteln [3] und auch in aquatischen Lebewesen [4–6] nachgewiesen. Die tatsächlichen Mengen und die davon ausgehenden Umweltgefährdungen werden seit einigen Jahren intensiv erforscht [7]. Auch die Quellen und Eintragspfade von Mikroplastik in Gewässer werden untersucht [8–10]. Schätzungen zufolge stammen mindestens 50 000 Tonnen pro Jahr aus industriellen Produktionsanlagen [11] und die Funde von Mikroplastik häufen sich in deren Nähe [12–15]. Das Forschungsprojekt EmiStop erfasst, wie hoch diese industriellen Einträge tatsächlich sind und forscht nach verfahrenstechnischen Möglichkeiten zur Entfernung von Mikroplastik aus Wasser [16, 17].

Zur Entfernung von Partikeln aus industriellem Abwasser werden typischerweise physikalische Verfahrenstechniken eingesetzt. Abhängig von ihrer Porengröße sind Membranen eine absolute Partikelbarriere. Ultrafiltrationsmembranen haben Porengrößen im Bereich von ca. 0,01–0,1 μm und halten daher Mikroplastik sicher zurück. Die Ultrafiltration hat im Vergleich mit anderen Verfahrenstechniken

zur Partikelentfernung mit 3–6 kWh m^{-3} einen hohen Energiebedarf. Andere Filtrationsverfahren, wie z. B. Tuch- oder Mehrschichtfiltration, sowie Flotations- oder Sedimentationsverfahren sind energieeffizienter. Diese holen allerdings nur einen Großteil der Mikroplastikpartikeln aus dem Abwasser [18, 19]. Optimierte Flockungsmittel, die Mikroplastikpartikeln zu leichter entfernbaren Agglomeraten flocken, können die Effizienz dieser Verfahren deutlich verbessern.

Verschiedenste Kombinationen aus anorganischen und organischen Koagulierungs- und Flockungsmitteln wurden an verschiedenen Kunststoffsorten getestet, um solche optimierten Flockungsmittel zu entwickeln. Die hier vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf drei Kunststoffsorten, die sich häufig als Mikroplastik in Gewässern finden [20] und sich in ihrer Flockbarkeit unterscheiden [21]: Polyethylen

Dr. Eva Marianne Gilbert, Dr. Heinz-Ludwig Eckes
eva.gilbert@envirochemie.com
EnviroChemie GmbH, In den Leppsteinswiesen 9, 64380 Roßdorf, Deutschland.

(PE) ist unpolar, Polyvinylchlorid (PVC) weist bereits eine leichte und Polyamid (PA) eine starke Polarität auf.

2 Material und Methoden

Zur Entwicklung einer geeigneten Flockungsmittelrezeptur für PE, PVC und PA wurden Becherglasversuche (100 mL) durchgeführt. Dabei wurden die einzelnen Kunststoffsorten in mehreren Partikelgrößen im Bereich von 5–200 μm und teilweise mit verschiedenen Molekulargewichten getestet. Die Suspension der Partikel erfolgt in vollentsalztem (VE) Wasser, in Leitungswasser sowie in synthetischen und realen Industrieabwassermatrizen. Es wurden Suspensionen mit 0,01 Gew.-% erzeugt.

An den so erzeugten Suspensionen wurden neun verschiedene Flockungsmittelkombinationen aus Polyaluminiumchlorid, Natriumsilikat, anionischen Polymeren verschiedener Kettenlänge, kationischen Polymeren verschiedener Kettenlänge, Polyaminen verschiedener Kettenlänge, Tannin, Melamin und Bentonit getestet und der Flockungserfolg bewertet.

Neben einer optischen Bewertung der Flockenstruktur (visuell und lichtmikroskopisch) wurden die Flockeneigenschaften bestimmt. Hierzu wurde die Filtrationsgeschwindigkeit über Faltenfilter (Cellulosefilter, Porenweite 4–7 μm) aufgenommen und das entstandene Flockenvolumen im Imhofftrichter in Anlehnung an DIN 38409-H9 gemessen.

Zusätzlich erfolgten Versuche mit Filtrations- und Flotationszellen im Labormaßstab (< 5 L) zur Ermittlung des tatsächlichen Flockungserfolges. Bei den Filtrationsversuchen wurde ein Filtervlies mit einer mittleren Porenweite von

100 μm eingesetzt, wie es in vielen Abwasserreinigungsanlagen der EnviroChemie GmbH eingesetzt wird. Daher wurden keine Filtrationsversuche durchgeführt, wenn die Ausgangspartikelgröße über 100 μm lag. Die Flotationsversuche erfolgten nach dem Prinzip der Druckentspannungsflotation. Zur Durchführung wurde zusätzliches Wasser in einem externen Druckkessel bei 5 bar mit Luft übersättigt und der Flotationszelle innerhalb weniger Sekunden zugeführt.

Zur semiquantitativen Analyse auf Kunststoffpartikeln wurde bei organikfreien Wassermatrizen mit der Klarwasserphase und dem abgetrennten Filtrat bzw. Flotat auch der Glühverlust (nach DIN EN 12880 und DIN EN 12879) bestimmt. Hierbei wurde der Glühverlust der zugegebenen Flockungspolymere subtrahiert und bei den Flotationsversuchen die entsprechende Verdünnung berücksichtigt. In allen Versuchen wurde mindestens eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Mikroplastikflocken

Da der quantitative Nachweis von wenigen Kunststoffpartikeln in geringen Wasservolumina sehr zeitaufwendig ist, wurde der Flockungserfolg zunächst visuell beurteilt. Abbn. 1–3 zeigen beispielhaft Aufnahmen von PA-, PE- und PVC-Pulver in Leitungswasser mit jeweils drei verschiedenen Flockungsmittelkombinationen. Insgesamt wurden pro Kunststoffsorte mindestens neun Flockungsmittelkombinationen getestet.

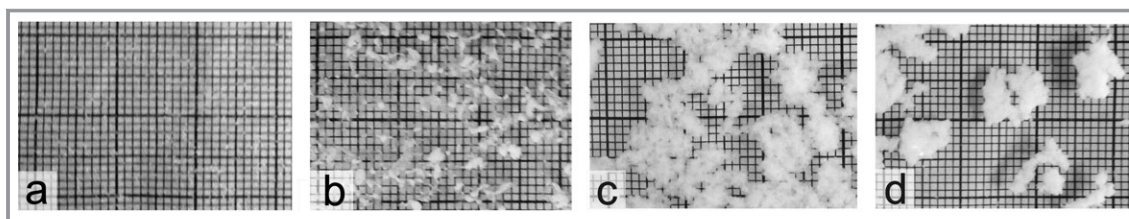


Abbildung 1. Visuelle Bewertung der Flockung von PA (15–20 μm). a) PA ungeflockt, b) PA geflockt mit einer Kombination aus Polyaluminiumchlorid und kationischem Polymer, c) PA geflockt mit einer Kombination aus Polyaluminiumchlorid und anionischem Polymer, d) PA geflockt mit anorganisch modifiziertem anionischen Polymer. Raster entspricht 1 mm.

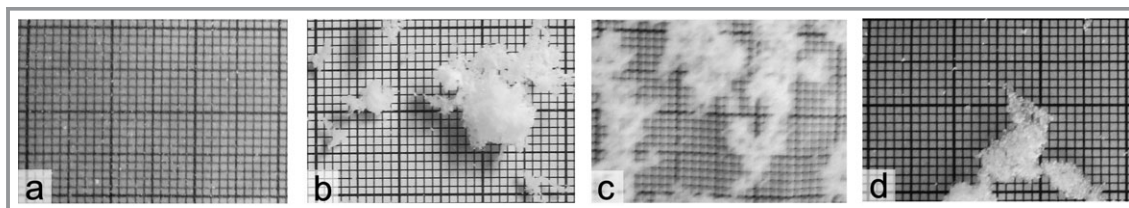


Abbildung 2. Visuelle Bewertung der Flockung von PE (40–48 μm). a) PE ungeflockt, b) PE geflockt mit einer Kombination aus Polyaluminiumchlorid und kationischem Polymer, c) PE geflockt mit einer Kombination aus Polyaluminiumchlorid und anionischem Polymer, d) PE geflockt mit anorganisch modifiziertem anionischen Polymer. Raster entspricht 1 mm.

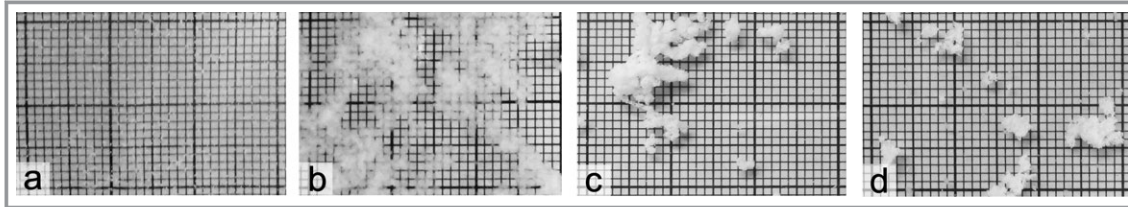


Abbildung 3. Visuelle Bewertung der Flockung von PVC (80–200 µm). a) PVC ungeflockt, b) PVC geflockt mit einer Kombination aus Polyaluminiumchlorid und anionischem Polymer, c) PVC geflockt mit einer Kombination aus anionischem und kationischem Polymer, d) PVC geflockt mit kationischem Polymer. Raster entspricht 1 mm.

Bereits diese kleine Auswahl zeigt, dass mit verschiedensten Flockungsmittelkombinationen Mikroplastik in Wasser zu größeren Flockenverbänden aggregiert werden kann. So eignen sich in vielen Fällen Kombinationen mit Polyaluminiumchlorid (PAC), das sehr häufig in der Abwasserreinigung eingesetzt wird. Je nach Kunststoffsorte und Abwassermatrix muss das PAC mit anionischen oder kationischen Polymeren und weiteren Hilfsstoffen kombiniert werden, um den gewünschten Flockungserfolg zu erzielen. Teilweise führten aber auch Flockungsmittelrezepturen ganz ohne PAC zu den besten Flockungsergebnissen.

Die Bedeutung der Abwassermatrix ist in Abb. 4 zu sehen. Gezeigt sind Flockenverbände mit PA-Partikeln in Leitungswasser und einer feststoffhaltigen Industrieabwassermatrix. Die PA-Partikeln heben sich deutlich schwarz von der restlichen Flocke ab. In beiden Fällen wurde mit einer Kombination aus anionischem und kationischem Polymer geflockt. Gut sichtbar ist, dass die Veränderung des Oberflächenpotenzials eine Aggregation ermöglicht. Alle Partikeln waren über das anionische Flockungshilfsmittel miteinander vernetzt. In der Industrieabwassermatrix ermöglichten die vorhandenen Feststoffe die Bildung größerer Flocken als im Leitungswasser.

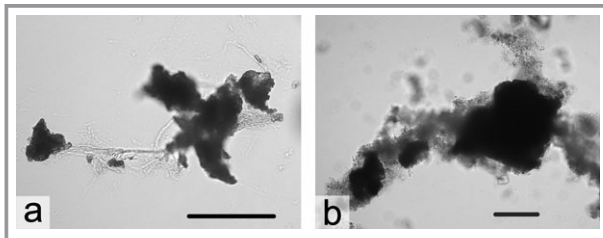


Abbildung 4. Lichtmikroskopische Bewertung der Flockung von PA durch eine Kombination aus anionischem und kationischem Polymer. a) PA in Leitungswasser, b) PA in einer feststoffhaltigen Industrieabwassermatrix. Der Balken entspricht 200 µm.

Abb. 5 zeigt Flockenverbände aus PE, ebenfalls einmal in Leitungswasser und in einer feststoffhaltigen Industrieabwassermatrix. Die PE-Partikel sind transparenter als das PA, lassen sich auf den Aufnahmen jedoch gut erkennen. Auch hier bildete sich in der feststoffhaltigen Industrieabwassermatrix die größere Flocke. Deutlich sind dort aber zwei große (> 100 µm) und viele kleine PE-Partikeln in der Flocke eingeschlossen.

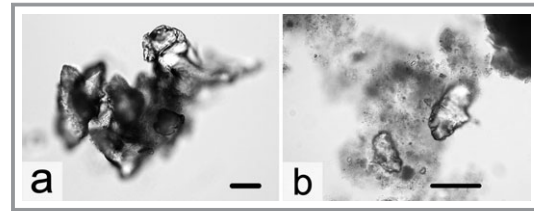


Abbildung 5. Lichtmikroskopische Bewertung der Flockung von PE. a) PE in Leitungswasser, geflockt durch eine Kombination aus anionischem und kationischem Polymer; b) PE in einer feststoffhaltigen Industrieabwassermatrix, geflockt. Balken entspricht 200 µm.

Neben der visuellen Bewertung der Flocken wurde mittels Bildauswertung auch die Größenverteilung der Flocken bestimmt. Durch die Flockung wurde die mittlere Partikelgröße signifikant vergrößert. Die eingesetzten Kunststoffpulver wiesen mittlere Partikelgrößen von 5, 10, 30 und 120 µm auf. In erfolgreichen Flockungsversuchen entstanden stabile Flocken, die überwiegend mittlere Größen von 1000–5000 µm aufwiesen.

Bei gutem Flockungserfolg lag das erzeugte Flockenvolumen im Bereich von 1–2 mL g⁻¹, bezogen auf die geflockte Kunststoffmasse. Das Klarwasser ließ sich sehr gut von den Flocken abfiltrieren. Bei gutem Flockungserfolg wurden bei der Bestimmung der Filtergeschwindigkeit > 2 mL s⁻¹ Filtrat erzeugt. In Vergleichsmessungen, bei denen Bentonit bei vergleichbaren Bedingungen geflockt wurde, wurden 0,3–0,8 mL s⁻¹ Filtrat erzeugt.

3.2 Entfernung von Mikroplastik aus Wasser

Durch die Vergrößerung der mittleren Partikelgröße wird die technische Entfernung deutlich einfacher. So konnten in den Flotations- und Filtrationsversuchen mit für die jeweiligen Kunststoffsorten optimierten Flockungsmittelkombinationen > 99,9 % der Kunststoffpartikeln aus der Wasserphase entfernt werden. Dies übersteigt die Abscheideraten ohne vorherige Flockung deutlich. Mit dem eingesetzten Filtervlies konnten – je nach Ausgangspartikelgröße – ohne Flockung teilweise Abscheideraten von bis zu 80 % erzielt werden, in der Regel lagen die Abscheideraten aber unter 50 %. Auch Literaturwerte zur Mikroplastikentfernung in Tuchfiltern auf Kläranlagen liegen mit 97 % [18] unter-

halb der hier erzielten Ergebnisse. Entscheidend für die Abwasserreinigung ist jedoch nicht die Abscheiderate, sondern die Restkonzentration im gereinigten Wasser. In den hier beschriebenen Versuchen verblieben nach der Flockung immer $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ Kunststoffpartikeln im Klarwasser, d. h. lagen die verbleibenden Mengen unterhalb der Nachweisgrenze. Versuchsreihen mit größeren Probenvolumina sind geplant, um eine quantitative Bestimmung der einzelnen Kunststoffsorten mit thermoanalytischen Bestimmungsmethoden zu ermöglichen.

Da es für Mikroplastik bislang keine gesetzlichen Grenzwerte und auch keine einheitliche oder allgemein anerkannte Nachweismethode gibt, wurden bei Versuchen mit realen Industrieabwässern in Ergänzung Summenparameter bestimmt. So konnten z. B. bei verschiedenen PVC-haltigen Abwässern nach Flockung mit dem neu entwickelten Envifloc PVC die von den jeweiligen Industrieparkkläranlagen vorgeschriebenen AOX-Grenzwerte im Bereich von $0,3\text{--}3 \text{ mg L}^{-1}$ (Grenzwert für Direkteinleiter der chemischen Industrie laut Abwasserordnung Anhang 22: 1 mg L^{-1}) immer deutlich unterschritten werden. Ohne vorherige Flockung ließen sich die kleinen Partikeln nicht ausreichend durch physikalische Verfahren (Flotation oder Sedimentation) entfernen. Derzeit werden zur Bewertung der Energieeffizienz Vergleichsversuche mittels Ultrafiltration durchgeführt.

Mit Envifloc PA und Envifloc PE wurden in verschiedenen Industrieabwässern ebenfalls große Erfolge erzielt – auch Pellets im Millimetermaßstab konnten in Flocken eingebunden und mittels Tuchfiltration sehr gut aus dem Abwasser entfernt werden.

4 Schlussfolgerung

Für jede der untersuchten Kunststoffsorten konnten optimierte Kombinationen gefunden werden, die auch in Industrieabwassermatrizen bestätigt wurden. Die reale Abwassermatrix kann die Flockung begünstigen, z. B. wenn viele andere Abwasserbestandteile mit in die Flocke eingebunden werden. Tensidhaltige Abwassermatrizen machten teilweise Anpassungen der Flockungsmittelkombinationen notwendig. Nach der Flockung wurden in Laborversuchen mittels Druckentspannungsflotation und Tuchfiltration ($100 \mu\text{m}$) Abscheideraten von $> 99,9\%$ erzielt. Auch wenn es bislang noch keine gesetzlichen Vorgaben für den zulässigen Mikroplastikgehalt im Abwasser gibt, finden die untersuchten Flockungsmittel in Kombination mit geeigneten Filtrations- oder Flotationsanlagen im industriellen Bereich bereits jetzt Anwendung.

Das Forschungsprojekt EmiStop wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb des Forschungsschwerpunkts „Plastik in der Umwelt“ gefördert. Der Forschungsschwerpunkt „Plastik in der

Umwelt – Quellen, Senken, Lösungsansätze“ ist Teil der Leitinitiative Green Economy des BMBF-Rahmenprogramms „Forschung für Nachhaltige Entwicklung“ (FONA³). Maria Pia Herrling (Ovivo Switzerland AG) sowie Hanna Sebert (Hochschule RheinMain) und Jens Schmitt (TU Darmstadt) waren maßgeblich an den Forschungsarbeiten beteiligt.

Literatur

- [1] H. K. Imhof, A. C. Wiesheu, P. M. Anger, R. Niessner, N. P. Ivleva, C. Laforsch, *Sci. Total Environ.* **2018**, 613–614, 530–537. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.300>
- [2] T. S. Galloway, M. Cole, C. Lewis, *Nat. Ecol. Evol.* **2017**, 1, 0116. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41559-017-0116>
- [3] M. E. Iñiguez, J. A. Conesa, A. Fullana, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 8620. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09128-x>
- [4] O. Setälä, J. Norkko, M. Lehtiniemi, *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, 102 (1), 95–101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.053>
- [5] G. Vandermeersch et al., *Environ. Res.* **2015**, 143, 46–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.07.016>
- [6] C. M. Rochman, E. Hoh, T. Kurobe, S. J. Teh, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3263. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep03263>
- [7] G. Bonanno, M. Orlando-Bonaca, *Environ. Sci. Policy* **2018**, 85, 146–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.04.005>
- [8] K. Duis, A. Coors, *Environ. Sci. Eur.* **2016**, 28, 2. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>
- [9] K. Yokota, H. Waterfield, C. Hastings, E. Davidson, E. Kwietniewski, B. Wells, *Limnol. Oceanogr. Lett.* **2017**, 2 (4), 91–104. DOI: <https://doi.org/10.1002/lo12.10040>
- [10] S. Ziajahromi, P. A. Neale, L. Rintoul, F. D. L. Leusch, *Water Res.* **2017**, 112, 93–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>
- [11] E. Breuninger, B. Bänsch-Baltruschat, N. Brennholt, S. Hatzky, G. Reifferscheid, in *Proc. of Conf. on Plastics in Freshwater Environments*, Berlin, Juni **2016**, 1–71.
- [12] A. Lechner, D. Ramler, *Environ. Pollut.* **2015**, 200, 159–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>
- [13] A. Vianello, A. Boldrin, P. Guerriero, V. Moschino, R. Rella, A. Sturaro, L. Da Ros, *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2013**, 130, 54–61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>
- [14] M. Zbyszewski, P. L. Corcoran, *Water, Air, Soil Pollut.* **2011**, 220 (1–4), 365–372. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0760-6>
- [15] A. Lechner, H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl, B. Zens, R. Krusch, M. Tritthart, M. Glas, E. Schludermann, *Environ. Pollut.* **2014**, 188, 177–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>
- [16] E. M. Gilbert, *Water Solut.* **2018**, (2), 3–5.
- [17] E. M. Gilbert, *GWF Wasser/Abwasser* **2018**, 9, 1–3.
- [18] S. Mintenig, I. Int-Veen, M. Löder, D. G. Gerdts, *Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen*, Abschlussbericht, Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband (OOWV), Brake **2014**.
- [19] S. A. Carr, J. Liu, A. G. Tesoro, *Water Res.* **2016**, 91, 174–182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- [20] *Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?* (Eds: M. Wagner, S. Lambert), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 58, Springer, Cham **2018**.
- [21] A. L. Andrady, *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, 119 (1), 12–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>